

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 314 706 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.05.2003 Patentblatt 2003/22

(51) Int Cl.7: C04B 28/02, C04B 22/14

(21) Anmeldenummer: 02017886.9

(22) Anmeldetag: 09.08.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.11.2001 DE 10157129

(71) Anmelder: Ferro Duo GmbH
47053 Duisburg (DE)

(72) Erfinder: Kehrmann, Alexander
47053 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: Ksoll, Peter, Dr.-Ing.
Patentanwälte Bockermann, Ksoll,
Griepenstroh,
Bergstrasse 159
44791 Bochum (DE)

(54) Hydraulisches Bindemittel

(57) Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel mit dem Hauptbestandteil Zement, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz und inertem Trägermaterial zugefügt wird. Die Mischung weist erfindungsgemäß eine Körnung mit einem Siebrückstand auf einem 0,2 mm Sieb auf, der kleiner oder gleich 30 % ist. Die Mischung kann zudem zumindest einen der Zuschlagsstoffe Zink, Aluminium, Phosphor oder Titanoxid enthal-

ten und wird in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf die Zementmenge zugefügt. Der Anteil an inertem Trägermaterial in der Mischung liegt zwischen 5 Gew.-% und 15 Gew.-% bezogen auf die Grünsalzmenge. Als Trägermaterial kommt vorzugsweise ein Silicagel zum Einsatz.

EP 1 314 706 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel mit dem Hauptbestandteil Zement, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz (Eisen(II)sulfat) und inertem Trägermaterial zugefügt ist.

[0002] Zement kommt in der Baustoffindustrie als feingemahlenes hydraulisches Bindemittel zur Herstellung von Betonmörtel, Betonsteinen und Fertigteilen zur Anwendung. Hierbei wird der Zement oft in Handarbeit verarbeitet. Dies ist insofern nachteilig, weil die üblichen Zemente aufgrund ihres Chromatgehalts als Allergieauslöser für Hautekzeme, der sogenannten Maurerkräze, gelten.

[0003] Chromathaltiger Zement enthält bis zu 100 ppm Chrom(VI)-Verbindungen (Chromate), von denen etwa 20 % löslich sind. Das lösliche Chromat ist die Ursache der allergischen Zementekzeme. Durch Einsatz chromatärmer Zemente und chromatärmer zemententhaltiger Zubereitungen, beispielsweise Fliesenkleber oder Trockenmörtel, können diese Erkrankungen weitgehend eliminiert werden. Aus diesem Grund sollen zementhaltige Baustoffe, die von Hand verarbeitet werden, ausschließlich chromatarm hergestellt werden. Chromatarme Zemente enthalten weniger als 2 ppm wasserlösliches Chrom(VI) bezogen auf die Trockenmasse.

[0004] In diesem Zusammenhang ist es bekannt, den Chromatgehalt im Zement durch Zugabe eines Reduktionsmittels, nämlich Eisen(II)sulfat zu reduzieren. Hierzu wird dem Zement gemäß der DE 197 44 035 A1 trockenes granulatförmiges Eisen(II)sulfat in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% bei der Entnahme des Zements aus einem Großsilo zugegeben. Beim Anmachen der Mörtel- oder Betonmischung löst sich das granulatförmige Eisen(II)sulfat im Anmachwasser auf und kommt beim Vermischen mit dem Chromat(VI) in Kontakt, wodurch dieses chemisch reduziert wird.

[0005] Auch in Manns, W.; Laskowski, Ch.: Eisen(II)sulfat als Zusatz zur Chromat reduzierung in BE-Z: Beton, H. 2/1999, S. 78-85 wird die Verwendung von trockenem pulverförmigem Eisen(II)sulfat zur Chromat reduzierung beschrieben.

[0006] Trockenes Eisen(II)sulfat verliert jedoch durch Oxidation mit Luftsauerstoff an Wirksamkeit. Aus diesem Grund wird das Eisen(II)sulfat dem Zement bei den bekannten Vorschlägen auch erst bei der Entnahme aus dem Großsilo zugegeben, um so die Gefahr einer unerwünschten Reaktion des zugemischten granulatförmigen Eisen(II)sulfats mit dem Zement zu verringern.

[0007] Im Umfang der DE 100 14 468 A1 ist es bekannt, bei der Herstellung eines Baustoffes aus Zement, Wasser und Zuschlagstoffen beim Anmischvorgang feuchtes Eisen(II)sulfat, sogenanntes Grünsalz, zuzufügen. Das feuchte Grünsalz besitzt die gleichen Reduktionseigenschaften bezüglich der Chrom(VI)-Verbindungen wie trockenes Eisen(II)sulfat in Granulatform, ist jedoch wesentlich kostengünstiger. Um das Handling

des feuchten Grünsalzes zu verbessern, wird diesem ein inertes Trägermaterial, z.B. gemahlener Kalkstein, zugegeben. Die Chromat reduzierung mittels feuchtem Grünsalz erfüllt die gesetzlichen Anforderungen absolut. Dieses Material wird zur Zeit bereits in vielen Zementwerken ohne Probleme eingesetzt. Mitunter kann es jedoch zu Problemen bei der Dosierung kommen. Auch kann sich das Inerte Trägermaterial aufgrund seiner Korngröße teilweise nachteilig auf die Verarbeitung des hergestellten Baustoffs auswirken.

[0008] Der Erfindung liegt daher ausgehend vom Stand der Technik die Aufgabe zugrunde, ein sowohl herstellungs- als auch anwendungstechnisch verbessertes chromatarmes hydraulisches Bindemittel zu schaffen.

[0009] Die Lösung dieser Aufgabe besteht nach der Erfindung in einem hydraulischen Bindemittel gemäß Patentanspruch 1.

[0010] Das hydraulische Bindemittel besteht aus Zement, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz (Eisen(II)sulfat) mit inertem Trägermaterial zugefügt ist, wobei diese Mischung eine Körnung aufweist, deren Siebrückstand auf einem 0,2 mm Sieb kleiner oder gleich 30 % ist. Die Körnung der Mischung ist so fein, dass diese mit unterschiedlichsten Dosieraggregaten präzise und in exakt vorbestimmmbaren Mengen dosiert werden kann. Auch bei der Verarbeitung, wie beispielsweise bei Verputzarbeiten, mit einem Baustoff unter Verwendung des erfindungsgemäß vorgesehenen Bindemittels erhält man einen sehr feinen, sehr gut verarbeitenden Baustoff. Nachteilige Auswirkungen aus zu groben Körnern sind unterbunden.

[0011] Das inerte Trägermaterial innerhalb der Mischung hat die Funktion eines Trockenmittels und Feuchtigkeitspuffers. Durch die Mischung des feuchten Grünsalz mit dem Trägermaterial erhält diese Mischung die für den Einsatz im Zement notwendigen Eigenschaften. Die Trocknungs- und Pufferwirkung des Trägermaterials gewährleistet eine optimale Einstellung des Grünsalzes. Die Oxidation mit Luftsauerstoff wird vermieden ebenso wie ein Verklumpen. Die Mischung kann dem Zement zugegeben und mit diesem vermengt werden, ohne dass es zu einem Verklumpen kommt. Erst beim Anmachen einer Mörtel oder Betonmischung löst sich das Eisen(II)sulfat im Anmachwasser auf. Es gelangt dann mit dem Chromat(VI) in Kontakt und reduziert dieses chemisch.

[0012] Die Klassierung der Mischung auf die gewünschte Korngröße bzw. Feinheit erfolgt vorzugsweise in mechanischen Bearbeitungsvorrichtungen, vorzugsweise Mühlen, wie Kugelmühlen. Das so mit verhältnismäßig geringfügigem Aufwand aufbereitete Material kann dann problemlos dem Zement zugefügt werden.

[0013] Vorzugsweise soll der Siebrückstand der Mischung auf einem 0,2 mm Sieb kleiner oder gleich 20 % sein, wie dies Patentanspruch 2 vorsieht. Die feinkörnige Mischung ist noch besser zu dosieren und besser in

der Verarbeitung.

[0014] Als inertes Trägermaterial kommen feinkörnige oder pulverförmige Substrate mit großer Oberflächenstruktur zur Anwendung, beispielsweise gemahlener Kalkstein und andere natürliche Mineralien.

[0015] Als besonders gutes Trägermaterial wird ein Silicagel angesehen (Patentanspruch 3). Bei Silicagel, auch Kieselgel genannt, handelt es sich um eine feste amorphe Kieselsäure. Dieses ist als Adsorptionsmittel für Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten bekannt. Es lässt sich mit verschiedenen Porendurchmessern herstellen. Silicagele absorbieren Feuchtigkeit auf ihrer großen inneren Oberfläche, die bis zu 800 m²/g betragen kann.

[0016] Silicagel wird synthetisch hergestellt als Kondensationsprodukt von Siliciumdioxid. Hierzu kann Natriumsilicat mit einer Mineralsäure, beispielsweise Schwefelsäure, gemischt werden. Aus diesen beiden Stoffen wird ein Sol (SiO₂, Na₂SO₄, H₂O) erzeugt, welches zu Gallerte erstarrt. Aus den zerkleinerten Gallerstückchen wird das entstandene Natriumsulfat ausgewaschen. Die unterschiedlichen Eigenschaften wie Porenvolumen, Porendurchmesser und innere Oberfläche erreicht man durch Führung des Waschvorgangs mit unterschiedlichen pH-Werten, Temperaturen und anderen Parametern. Das gewaschene Produkt heißt Hydrogel. Nach dem Trocknen entsteht daraus Silicagel als ungleichförmiges Granulat.

[0017] Es hat sich herausgestellt, dass Silicagel besonders vorteilhaft für den Einsatz als Trägermaterial in der erfindungsgemäß vorgesehenen Mischung mit Grünsalz ist.

[0018] Neben dem Hauptbestandteil Silicat (SiO₂) enthält das Silicagel noch Aluminium (Al₂O₃), Natrium (Na₂O), Sulfat (SO₄²⁻) sowie Eisen (Fe₂O₃), Kalium (K₂O), Lanthan (La₂O₃), Ammonium (NH₄⁺), Chlorid (Cl⁻) und Cer (Ce₂O₃). Auch Calcium (Ca) und Magnesium (Mg) kann enthalten sein.

[0019] Auch Tonerde, insbesondere aktivierte Tonerde, kann als Trägermaterial zum Einsatz gelangen, wie dies Patentanspruch 4 vorsieht. Aktivierte Tonerde ist aktiviertes Aluminiumoxid (Al₂O₃). Es handelt sich um ein natürliches Tonmineral (Bentonit) in bröseliger Form mit ähnlichen Adsorptionseigenschaften für Feuchtigkeit wie Silicagel.

[0020] Zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften des unter Verwendung des erfindungsgemäß vorgesehenen hydraulischen Bindemittels hergestellten Baustoffes, beispielsweise des Festigkeits- oder Fließfähigkeitsverhaltens, kann die Mischung aus Grünsalz und inertem Trägermaterial noch Zuschlagstoffe enthalten, nämlich gemäß Patentanspruch 5 Zink, Aluminium, Phosphor oder Titanoxid.

[0021] Nach Patentanspruch 6 wird die Mischung aus Grünsalz und Trägermaterial in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf die Zementmenge zugefügt. Hierdurch kann eine wirksame Reduktion des Chromatgehalts bis unterhalb der als gesundheitsbedenklich angesehenen Grenzen bewirkt wer-

den.

[0022] Vorzugsweise liegt der Anteil an inertem Trägermaterial zwischen 5 % und 15 %, insbesondere bei ca. 10 %, bezogen auf die Menge des Grünsalzes, wie dies Patentanspruch 7 vorsieht.

[0023] Zink beispielsweise dient als Festigkeitsförderer und kommt in einer Menge von <10 Gew.-% zum Einsatz. Phosphor hat einer verzögernde Wirkung auf die Erstarrungszeit des Zements. Auch Phosphor wird in der Regel in Mengen < 10 % eingesetzt.

Patentansprüche

- 15. 1. Hydraulisches Bindemittel mit dem Hauptbestandteil Zement, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz (Eisen(II)sulfat) und inertem Trägermaterial zugefügt ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung eine Körnung mit einem Siebrückstand auf einem 0,2 mm Sieb von kleiner oder gleich 30 % aufweist.
- 20. 2. Hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Siebrückstand kleiner oder gleich 20 % ist.
- 25. 3. Hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ein Silicagel ist.
- 30. 4. Hydraulisches Bindemittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial Tonerde ist.
- 35. 5. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung zumindest einen der Zuschlagstoffe Zink (Zn), Aluminium (Al), Phosphor (P) oder Titanoxid (TiO₂) enthält.
- 40. 6. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf die Zementmenge zugefügt ist.
- 45. 7. Hydraulisches Bindemittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung inertes Trägermaterial in einer Menge zwischen 5 Gew.-% bis 15 Gew.-% bezogen auf die Grünsalzmenge enthält.



(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 314 706 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
26.05.2004 Patentblatt 2004/22

(51) Int Cl.7: C04B 28/02, C04B 14/14

(43) Veröffentlichungstag A2:
28.05.2003 Patentblatt 2003/22

(21) Anmeldenummer: 02017886.9

(22) Anmeldetag: 09.08.2002

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 21.11.2001 DE 10157129

(71) Anmelder: Ferro Duo GmbH
47053 Duisburg (DE)

(72) Erfinder: Kehrmann, Alexander
47053 Duisburg (DE)

(74) Vertreter: Ksoll, Peter, Dr.-Ing.
Patentanwälte Bockermann, Ksoll,
Griepenstroh,
Bergstrasse 159
44791 Bochum (DE)

(54) Hydraulisches Bindemittel

(57) Die Erfindung betrifft ein hydraulisches Bindemittel mit dem Hauptbestandteil Zement, dem eine Mischung aus feuchtem Grünsalz und inertem Trägermaterial zugefügt wird. Die Mischung weist erfindungsgemäß eine Körnung mit einem Siebrückstand auf einem 0,2 mm Sieb auf, der kleiner oder gleich 30 % ist. Die Mischung kann zudem zumindest einen der Zuschlagsstoffe Zink, Aluminium, Phosphor oder Titanoxid enthal-

ten und wird in einer Menge zwischen 0,01 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf die Zementmenge zugefügt. Der Anteil an inertem Trägermaterial in der Mischung liegt zwischen 5 Gew.-% und 15 Gew.-% bezogen auf die Grünsalzmenge. Als Trägermaterial kommt vorzugsweise ein Silicagel zum Einsatz.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 02 01 7886

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
D, Y	DE 100 14 468 A (KLAUS KEHRMANN GMBH) 19. Juli 2001 (2001-07-19) * Zusammenfassung * * Spalte 2, Zeile 7 - Zeile 19 * * Spalte 2, Zeile 30 - Zeile 41 * * Ansprüche 1-4 * ----	1,2,5-7	C04B28/02 C04B14/14
Y	US 5 362 321 A (LARSEN SOREN B) 8. November 1994 (1994-11-08) * Spalte 1, Zeile 35 - Zeile 40 * * Spalte 3, Zeile 32 - Zeile 37 * * Ansprüche 18-20 * ----	1,2,5-7	
A	WO 84 01942 A (AALBORG PORTLAND CEMENT) 24. Mai 1984 (1984-05-24) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1,10 * ----	1-7	
A	WO 96 33133 A (MATTILA HARRI ;FINNSEMENTTI OY (FI); ERIKSSON BO ERIK (FI); KEMIRA) 24. Oktober 1996 (1996-10-24) * das ganze Dokument *	1-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)
A	WO 00 06517 A (SUTER WILLI ;AKSTINAT MANFRED (CH); HOLDERBANK FINANC GLARUS (CH)) 10. Februar 2000 (2000-02-10) * das ganze Dokument *	1-7	C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenon	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	31. März 2004	Burton, M-M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	G : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 02 01 7886

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterichtung und erfolgen ohne Gewähr.

31-03-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10014468	A	19-07-2001	DE	10014468 A1	19-07-2001
US 5362321	A	08-11-1994	AT	139987 T	15-07-1996
			AU	647118 B2	17-03-1994
			AU	7671091 A	30-10-1991
			CA	2080379 A1	12-10-1991
			DE	69120672 D1	08-08-1996
			DE	69120672 T2	06-03-1997
			WO	9115435 A1	17-10-1991
			DK	524999 T3	28-10-1996
			EP	0524999 A1	03-02-1993
			FI	924585 A	09-10-1992
			IE	911222 A1	23-10-1991
			NO	923937 A	09-10-1992
WO 8401942	A	24-05-1984	AU	2260183 A	04-06-1984
			DD	212727 A5	22-08-1984
			DK	348684 A	16-07-1984
			WO	8401942 A1	24-05-1984
			EP	0125267 A1	21-11-1984
			ES	8504646 A1	16-07-1985
			ES	8507422 A1	16-12-1985
			FI	842873 A	17-07-1984
			JP	59501825 T	01-11-1984
			NO	842906 A	16-07-1984
			PL	244609 A1	30-01-1985
WO 9633133	A	24-10-1996	FI	951922 A	22-10-1996
			EP	0821656 A1	04-02-1998
			WO	9633133 A1	24-10-1996
WO 0006517	A	10-02-2000	WO	0006517 A1	10-02-2000
			AT	256087 T	15-12-2003
			AU	8352898 A	21-02-2000
			DE	59810424 D1	22-01-2004
			EP	1100758 A1	23-05-2001

EPO FORM P0491

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

